

PILOT 14 US

ANI 10/790.773

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2004年 1月29日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-021414  
Application Number:

ST. 10/C): [JP2004-021414]

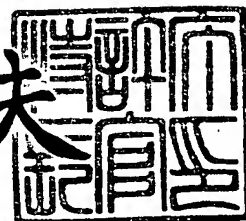
願人 パイロットインキ株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年 2月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3014419

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P20040129A  
【提出日】 平成16年 1月29日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 A63H 33/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区緑町 3 丁目 1 7 番地 パイロットインキ株式会社内  
    【氏名】 原田 祐樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区緑町 3 丁目 1 7 番地 パイロットインキ株式会社内  
    【氏名】 千賀 邦行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区緑町 3 丁目 1 7 番地 パイロットインキ株式会社内  
    【氏名】 武田 昌典  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000111890  
    【氏名又は名称】 パイロットインキ株式会社  
    【代表者】 中筋 憲一  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003- 60999  
    【出願日】 平成15年 3月 7日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 067232  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

板状樹脂発泡基材の表裏両面に樹脂層を設けると共に、少なくとも片面の樹脂層上の一部又は全面に可逆変色層を設けてなることを特徴とする可逆変色性玩具。

**【請求項 2】**

前記可逆変色層が、可逆熱変色層、可逆光変色層、可逆水変色層のいずれか或いはそれらの任意の組合せからなることを特徴とする請求項 1 記載の可逆変色性玩具。

**【請求項 3】**

前記可逆変色性玩具に一箇所又は複数箇所の孔部を設け、該孔部に留め具を貫通させて前記可逆変色性玩具の複数枚が保持されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の可逆変色性玩具。

**【書類名】明細書****【発明の名称】可逆変色性玩具****【技術分野】****【0001】**

本発明は可逆変色性玩具に関する。更に詳細には、柔軟性を有し、破損や変形の心配がなく、幼児が楽しく安全に使用できる可逆変色性玩具に関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来より、熱変色性効果を有する絵本や玩具について、幾つかの提案が開示されている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照)。

**【0003】**

【特許文献1】実公昭47-5619号公報

【特許文献2】実公昭63-43094号公報

【特許文献3】特開平8-323049号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、実公昭47-5619号公報記載の絵本では、支持体としてポリプロピレン樹脂を用いており、硬度が高く劣化により破損し易いため、幼児が使用のお風呂用絵本としては安全性が低いものであった。実公昭63-43094号公報記載のお風呂用絵本においては、支持体としてウレタンフォームを軟質プラスチックフィルムで被覆したものを使用しているため柔軟性を有するものの、耐久性に乏しく、長期間の使用や突起物の接触により破損して、フィルム内に浸水してしまうおそれがあった。

また、特開平8-323049号公報記載の玩具においては、発泡体の表面にプラスチックシートを積層した薄板状支持体を用いているので、柔軟性は有するものの、支持体の片面にのみプラスチックシートが積層されるため、時間の経過により支持体が反ってしまうことがあった。

**【0005】**

本発明は、前記問題を解決するものであって、柔軟性を有すると共に、長期間の使用による破損や変形の心配がなく、可逆変色効果により幼児等が楽しく安全に使用できる可逆変色性玩具を提供しようとするものである。

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明は、板状樹脂発泡基材の表裏両面に樹脂層を設けると共に、少なくとも片面の樹脂層上の一部又は全面に可逆変色層を設けてなることを要件とする。更に、前記可逆変色層が、可逆熱変色層、可逆光変色層、可逆水変色層のいずれか或いはそれらの任意の組合せからなることを要件とする。更には、前記可逆変色性玩具に一箇所又は複数箇所の孔部を設け、該孔部に留め具を貫通させて前記可逆変色性玩具の複数枚が保持されることを要件とする。

**【発明の効果】****【0007】**

本発明は、請求項1により、玩具としての適度な柔軟性を有すると共に、長期間の使用による破損や変形の心配がなく、可逆的な変色効果により幼児等が楽しく安全に使用できる可逆変色性玩具を提供できる。請求項2により、加温冷却、光の照射、液体の付着等により、容易に変色効果を付与できる。更に、請求項3により、前記可逆変色性玩具により絵本を形成したり、複数の可逆変色性玩具を整理し、保管することができるので、紛失を防いだり、嵩張ることなく収納することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0008】**

前記樹脂層とは、板状樹脂発泡基材の表裏両面に積層されるものであり、透明樹脂や着

色樹脂の印刷や塗布、透明樹脂や着色樹脂を含有するインキの印刷や塗布、透明樹脂や着色樹脂からなるフィルムの貼付や転写シートの転写により板状樹脂発泡基材の表裏両面に設けられる。

更に、前記インキにより図柄や文字等を印刷したり、前記フィルムに図柄や文字等を印字したものや、図柄や文字等を有する転写シートを転写することで、玩具としての実用性を高めることができる。

#### 【0009】

前記樹脂層は、板状樹脂発泡基材の表面積の50%以上に設けることが好ましく、表裏両面の相対する位置に設けることで、発泡基材の反り等の変形をより効果的に防止できる。

#### 【0010】

前記樹脂層に使用される樹脂としては汎用のものが用いられるが、熱収縮率が小さいものが好適に用いられ、板状樹脂発泡基材の表面に設けられるものと、裏面に設けられるものの熱収縮率が略等しいことが好ましい。

#### 【0011】

前記樹脂層に形成される図柄や文字は、汎用の染顔料によって形成される他、可逆熱変色性顔料、可逆光変色性顔料等を用いることもできる。

#### 【0012】

前記板状樹脂発泡基材としては、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、スチロール系樹脂等の合成樹脂の独立気泡を有する成形体が挙げられ、1枚の板状物や、2枚の板状物を貼り合わせたものが用いられる。また、前記板状樹脂発泡基材の発泡倍率が5～40倍、好ましくは10～35倍のものが好適に用いられる。発泡倍率が40倍を越えるものは、軟弱すぎて玩具としての強度が不足する。又、発泡倍率が5倍以下では硬度が高いため、柔軟性や弾性感に欠けるものとなる。

#### 【0013】

少なくとも片面の樹脂層の全面又は部分的に、可逆熱変色層、可逆光変色層、可逆水変色層のいずれか或いはそれらの任意の組合せからなる可逆変色層を積層させることにより、温度、光、液体による可逆的な色変化や、該色変化による隠蔽効果を付与することができる。更に、可逆変色層を文字や図柄等の像として形成することで、玩具としてのデザイン性をより向上させることもできる。また、可逆変色層として、可逆熱変色層、可逆光変色層、可逆水変色層のうちの複数を併用することにより、一つの玩具において種々の変色手段を用いた様相変化を付与することもできる。

#### 【0014】

前記可逆変色層のうち可逆熱変色層は、層中に可逆熱変色性組成物を含むものであり、前記組成物は電子供与性呈色性有機化合物と電子受容性化合物と呈色反応を可逆的に生起させる反応媒体の三成分を含む組成物が好適に用いられる。具体的には、特公昭51-35414号公報、特公昭51-44706号公報、特開平7-186540号公報に記載されている可逆熱変色性組成物が挙げられる。

また、本出願人が提案した特公平1-29398号公報に記載した如き、温度変化による色濃度-温度曲線に関し、3℃以下のヒステリシス幅をもつ、高感度の可逆熱変色性組成物が挙げられる。

前記は所定の温度（変色点）を境としてその前後で変色し、変化前後の両状態のうち常温域では特定の方の状態しか存在しえない。即ち、もう一方の状態は、その状態が発現するのに要する熱又は冷熱が適用されている間は維持されるが、前記熱又は冷熱の適用がなくなれば常温域で呈する状態に戻る、所謂、温度変化による温度-色濃度について小さいヒステリシス幅（ $\Delta H$ ）を示して変色するタイプである。

又、本出願人が提案した特公平4-17154号公報に記載されている、大きなヒステリシス特性を示して変色する感温変色性色彩記憶性組成物、即ち、温度変化による着色濃度の変化をプロットした曲線の形状が、温度を変色温度域より低温側から温度を上昇させていく場合と逆に変色温度より高温側から下降させていく場合とで大きく異なる経路を辿

って変色するタイプの変色材であり、低温側変色点と高温側変色点の間の常温域において、前記低温側変色点以下又は高温側変色点以上の温度で変化させた状態を記憶保持できる特徴を有する可逆熱変色性組成物も有効である。

#### 【0015】

又、加熱発色型の組成物として、消色状態からの加熱により発色する、本出願人の提案による、電子受容性化合物として、炭素数3乃至18の直鎖又は側鎖アルキル基を有する特定のアルコキシフェノール化合物を適用した系（特開平11-129623号公報、特開平11-5973号公報）、或いは特定のヒドロキシ安息香酸エステルを適用した系（特開2001-105732号公報）を挙げることができる。更には、没食子酸エステル等を適用した系（特開2003-253149号公報）等を応用できる。

#### 【0016】

前記した可逆熱変色性組成物は、そのままの適用でも有効であるが、マイクロカプセルに内包して使用するのが好ましい。それは、種々の使用条件において可逆熱変色性組成物は同一の組成に保たれ、同一の作用効果を奏することができるからである。

前記マイクロカプセルに内包させることにより、化学的、物理的に安定なマイクロカプセル顔料を構成でき、粒子径0.1～100 $\mu$ m、好ましくは3～30 $\mu$ mの範囲が実用性を満たす。

尚、マイクロカプセル化は、従来より公知の界面重合法、*in Situ*重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、スプレードライニング法等があり、用途に応じて適宜選択される。更にマイクロカプセルの表面には、目的に応じて二次的な樹脂皮膜を設けて耐久性を付与させたり、表面特性を改質させて実用に供することもできる。

#### 【0017】

前記可逆変色層のうち可逆光変色層は、紫外線の照射により可逆的に変色するフォトクロミック化合物を層中に含むものであり、汎用のフォトクロミック化合物を適用できる。

#### 【0018】

前記フォトクロミック化合物としては、スピロピラン系化合物、フルギド系化合物、ジヒドロピレン系化合物、インジゴ系化合物、アジリジン、多環芳香族系化合物、アゾベンゼン系化合物、サリチリデンアニリン系化合物、キサンテン系化合物、スピロオキサジン系化合物、ジアリールエテン系化合物、ナフトピラン系化合物、ナフトオキサジン系化合物等が例示できる。

前記フォトクロミック化合物を前述のマイクロカプセルに内包して使用することも可能である。

#### 【0019】

前記可逆熱変色性組成物やフォトクロミック化合物又はそれらを内包したマイクロカプセル顔料をビヒクル中に分散したインキや塗料を用いて、従来より公知の方法により可逆変色層を形成できる。

#### 【0020】

更に、前記可逆熱変色性組成物やフォトクロミック化合物又はそれらを内包したマイクロカプセル顔料と共に、汎用の染料、顔料、光輝性顔料をインキや塗料に分散して用いることもできる。

前記光輝性顔料としては、天然雲母、合成雲母、ガラス片、アルミナ等の表面に、チタン、ジルコニウム、クロム、バナジウム、鉄等の金属酸化物によるコーティングを施した金属光沢顔料や、コレステリック液晶型光輝性顔料等が用いられる。

#### 【0021】

また必要に応じて、前記可逆変色層（可逆熱変色層及び可逆光変色層）の表面には、隠蔽性の向上や、光輝性を付与する目的で、前記光輝性顔料を含有する光輝層を設けたり、長期間の使用や擦過等による剥離や傷つきを防止する目的で、透明樹脂や着色透明樹脂等からなるトップコート層を設けることができる。更に、可逆熱変色層に用いられる光輝層やトップコート層中には、耐光性を付与する目的で紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤

を適宜配合できる。

また、可逆変色層を形成する部分の下層には、可逆変色層と樹脂層間の密着性を向上させる目的で、透明樹脂や着色透明樹脂等からなるアンダーコート層を形成することができる。

#### 【0022】

前記可逆変色層のうち可逆水変色層としては、低屈折率顔料をバインダー樹脂に分散状態に固着させた、非吸水状態で不透明であり、吸水状態で透明化する多孔質層が好適に用いられる。

#### 【0023】

前記低屈折率顔料としては、微粒子状珪酸、バライト粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、沈降性炭酸カルシウム、石膏、クレー、タルク、アルミナホワイト、塩基性炭酸マグネシウム等の一種又は二種以上を併用して用いることができ、これらの顔料は屈折率が1.4～1.7の範囲にあり、水等を吸液すると良好な透明性を示すものである。

前記低屈折率顔料の粒径は特に限定されるものではないが、0.03～10.0  $\mu\text{m}$  のものが好適に用いられる。また、前記低屈折率顔料のうち、好適には微粒子状珪酸が用いられる。

前記微粒子状珪酸は非晶質の無定形珪酸として製造され、その製造方法により、四塩化ケイ素等のハロゲン化ケイ素の熱分解等の気相反応を用いる乾式法によるもの（以下、乾式法微粒子状珪酸と称する）と、ケイ酸ナトリウム等の酸による分解等の液相反応を用いる湿式法によるもの（以下、湿式法微粒子状珪酸と称する）とに大別され、いずれを用いることも可能であるが、湿式法微粒子状珪酸を用いた場合、乾式法微粒子状珪酸の系に較べて常態での隠蔽性が大きいと、微粒子状珪酸に対するバインダー樹脂の配合比率を大きくすることが可能となり、多孔質層自体の皮膜強度を向上させることができるのでより好適に用いられる。

前記したように多孔質層の常態での隠蔽性を満足させるために用いられる微粒子状珪酸としては、湿式法微粒子状珪酸が好ましい。これは、乾式法微粒子状珪酸と、湿式法微粒子状珪酸とでは構造が異なり、前記乾式法微粒子状珪酸は珪酸が密に結合した三次元構造を形成するのに対して、湿式法微粒子状珪酸は、珪酸が縮合して長い分子配列を形成した、所謂、二次元構造部分を有している。

従って、前記乾式法微粒子状珪酸と比較して分子構造が粗になるため、湿式法微粒子状珪酸を多孔質層に適用した場合、乾式法微粒子状珪酸を用いる系と比較して乾燥状態における光の乱反射性に優れ、よって、常態での隠蔽性が大きくなるものと推察される。

又、前記多孔質層に含まれる低屈折率顔料は、吸液する媒体が主に水であることから、湿式法微粒子状珪酸は乾式法微粒子状珪酸に比べて粒子表面にシラノール基として存在する水酸基が多く、従って、適度の親水性を有するため好適に用いられる。

#### 【0024】

前記湿式法微粒子状珪酸を低屈折率顔料として用いる場合、湿式法微粒子状珪酸の種類、粒子径、比表面積、吸油量等の性状に左右されるが、常態での隠蔽性と吸液状態での透明性を共に満足するためには、塗布量が1  $\text{g}/\text{m}^2$  ～30  $\text{g}/\text{m}^2$  であることが好ましく、より好ましくは、5  $\text{g}/\text{m}^2$  ～20  $\text{g}/\text{m}^2$  である。1  $\text{g}/\text{m}^2$  未満では、常態で十分な隠蔽性を得ることが困難であり、又、30  $\text{g}/\text{m}^2$  を越えると吸液時に十分な透明性を得ることが困難である。

前記低屈折率顔料は、バインダー樹脂を結合剤として含むビヒクル中に分散させて分散インキとなし、樹脂層表面に印刷、塗布、吹き付け等の手段により多孔質層（可逆水変色層）を形成する。

前記バインダー樹脂において、架橋性のものは任意の架橋剤を添加して架橋させることにより、さらに皮膜強度を向上させることができる。

前記バインダー樹脂には、水との親和性に大小が存在するが、これらを組み合わせることにより、多孔質層中への浸透時間、浸透度合い、浸透後の乾燥の遅速を調整することができる。更には、適宜分散剤を添加して前記調整をコントロールすることができる。

## 【0025】

前記バインダー樹脂としては、ウレタン系樹脂、ナイロン樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、アクリル酸エステル共重合樹脂、アクリルポリオール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン共重合樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合樹脂、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合樹脂、ブタジエン樹脂、クロロプレン樹脂、メラミン樹脂、及び前記各樹脂エマルジョン、カゼイン、澱粉、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、尿素樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

前記微粒子状珪酸とこれらのバインダー樹脂の混合比率は、微粒子状珪酸の種類及び性状に左右されるが、好ましくは、微粒子状珪酸 1 重量部に対してバインダー樹脂固形分 0.5～2 重量部であり、より好ましくは、0.8～1.5 重量部である。微粒子状珪酸 1 重量部に対してバインダー樹脂固形分が 0.5 重量部未満の場合には、前記多孔質層の実用的な皮膜強度を得ることが困難であり、2 重量部を越える場合には、前記多孔質層内部への水の浸透性が悪くなる。

前記多孔質層（可逆水変色層）は、従来より公知の一般的な塗膜と比較して着色剤に対するバインダー樹脂の混合比率が小さいため、十分な皮膜強度が得られ難い。そこで、耐擦過強度を高めるために、前記のバインダー樹脂のうち、ナイロン樹脂又はウレタン系樹脂を用いると効果的である。

前記ウレタン系樹脂としては、ポリエステル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂、ポリエーテル系ウレタン樹脂等があり、二種以上を併用することもできる。又、前記樹脂が水に乳化分散したウレタン系エマルジョン樹脂や、イオン性を有するウレタン樹脂（ウレタンアイオノマー）自体のイオン基により乳化剤を必要とすることなく自己乳化して、水中に溶解乃至分散したコロイド分散型（アイオノマー型）ウレタン樹脂を用いることもできる。

尚、前記ウレタン系樹脂は水性ウレタン系樹脂又は油性ウレタン系樹脂のいずれを用いることもできるが、本発明においては水性ウレタン系樹脂、殊に、ウレタン系エマルジョン樹脂やコロイド分散型ウレタン系樹脂が好適に用いられる。

前記ウレタン系樹脂は単独で用いることもできるが、張り材の種類や皮膜に必要とされる性能に応じて、他のバインダー樹脂を併用することもできる。ウレタン系樹脂以外のバインダー樹脂を併用する場合、実用的な皮膜強度を得るためには、前記多孔質層のバインダー樹脂中にウレタン系樹脂を固形分重量比率で 30% 以上含有させることが好ましい。

## 【0026】

更に、前記多孔質層（可逆水変色層）と共に、撥水性樹脂層を併用することもできる。前記撥水性樹脂層は、撥水性樹脂を含む撥水处理液を多孔質層上に適宜形状の像を形成するよう付着させ、浸透乾燥して得られるので、多孔質層の一部に内在し、共存状態に配設されるので、前記撥水性樹脂層の共存箇所の多孔質層は、撥水効果により吸水状態が形成されず、不透明状態が保持される。従って、常態（非吸水状態）では、判別し難い撥水性樹脂層と多孔質層が、撥水性樹脂層が配設されていない部分の多孔質層への吸水により判別可能となる。

## 【0027】

前記撥水性樹脂としては、シリコン系、パラフィン系、ポリエチレン系、アルキルエチレン尿素系、フッ素系等の撥水性樹脂から選ばれ適用される。

前記撥水性樹脂のうち、フッ素系撥水剤が、撥水効果及び加工適性の面で効果的であり、固形分として、 $1\text{ g/m}^2 \sim 50\text{ g/m}^2$ 、好適には、 $2\text{ g/m}^2 \sim 30\text{ g/m}^2$  の範囲の付着量が有効である。

## 【0028】

また、前記多孔質層や撥水性樹脂層を形成する際に、汎用の染料、顔料、光輝性顔料、可逆熱変色性顔料等を添加することもできる。

## 【0029】



前記可逆変色性玩具には一箇所又は複数箇所の孔部を設け、複数枚の玩具を紐、リング等の留め具により保持し、冊子の形態とすることで絵本として使用したり、開閉可能な留め具を用いることで、複数の可逆変色玩具を整理し、保管でき、紛失を防ぐことが容易にできる。更に、保持する可逆変色性玩具が板状発泡樹脂基材の表裏両面に樹脂層を設けたものであるもので、冊子状に形成した際の各ページや、保持された一つ一つの玩具が重ねた（閉じた）状態で保存されても反りや歪み等が発生しないので、嵩張ることなくコンパクトに保管できると共に、外観を損ねることもなくなる。

#### 【0030】

また、前記可逆変色性玩具を絵本等の冊子形態とする際には、前記保持方法の他、雄雌係合、クリップ綴じ、熱融着、接着等の汎用の方法を用いることもできる。

#### 【0031】

更に、本発明の可逆変色性玩具としては、シートや冊子の形状で実用に供する他、パズルやブロックの形状に構成して使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0032】

以下に実施例を示す。尚、実施例中の部は重量部を示す。

#### 【0033】

実施例 1（図 1 参照）

縦 140 mm、横 140 mm、厚さ 6 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 の両面に、透明樹脂を含有する非変色性白色インキにより全面にベタ柄のスクリーン印刷を施した後、前記白色インキ上に非変色性インキによる「ねずみ」、及び「しまうま」の文字 32 と図柄 31 をそれぞれスクリーン印刷により設け、樹脂層 3 を形成した。

更に、ウレタン樹脂中に 3-（4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-4-アザフタリド 1.5 部、4, 4'-（2-メチルプロピリデン）ビスフェノール 6 部、セチルアルコール及びラウリン酸ステアリル各 2.5 部の相溶体からなる熱変色組成物をエポキシ樹脂/アミン硬化剤の界面重合法によるカプセル化により内包することで得られた平均粒子径 8  $\mu$ m の可逆熱変色性マイクロカプセル顔料を分散させた可逆熱変色性インキを用いて、前記「ねずみ」及び「しまうま」の文字 32 上に円形ベタ柄をスクリーン印刷にて可逆変色層 4（可逆熱変色層 41）を設けることで可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0034】

前記可逆熱変色性玩具 1 は、室温下で樹脂層 3 を構成する非変色図柄 31 の「ねずみ」、及び「しまうま」と、可逆熱変色層 41 の青色の円形ベタ柄がそれぞれ視認され、湯等で 38℃ 以上に加温すると前記青色の円形ベタ柄が消色し無色となり、樹脂層 3 の「ねずみ」、及び「しまうま」の文字 32 が視認された。更に室温下での放置や、冷却により 35℃ 以下になると前記可逆熱変色層 4 が再び着色し、円形ベタ柄が視認され、前記文字 32 が隠蔽された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆熱変色性玩具 1 は発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を直接印刷加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持していた。

#### 【0035】

実施例 2（図 2 参照）

縦 140 mm、横 140 mm、厚さ 3 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 表面に、背景となる白色層と、「あひる」の文字 32 と「あひる」の図柄 31 とを非変色性インキにより設けた転写シートを熱転写して樹脂層 3 を設けた後、実施例 1 の可逆熱変色性インキを用いて前記「あひる」の文字 32 上に円形ベタ柄をスクリーン印刷し、可逆変色層 4（可逆熱変色層 41）を設けることで可逆熱変色性発泡基材 A を得た。

次に、同様に縦 140 mm、横 140 mm、厚さ 3 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 表面に、背景となる緑色層と、「たぬき」の文字 32 と「たぬき」

の図柄 31 とを非変色性インキにより設けた転写シートを熱転写して樹脂層 3 を設けた後、実施例 1 の可逆熱変色性インキを用いて前記「たぬき」の文字 32 上に円形ベタ柄をスクリーン印刷し、可逆熱変色層 4 (可逆熱変色層 41) を設けることで可逆熱変色性発泡基材 B を得た。

更に前記可逆熱変色性発泡基材 A の裏面に接着剤 5 を塗工した後、前記可逆熱変色性発泡基材 B の裏面に貼り合わせることで可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0036】

前記可逆熱変色性玩具 1 は、基材 A 側において、室温下では、樹脂層 3 を構成する非変色図柄 31 の「あひる」と、可逆熱変色層 41 の青色の円形ベタ柄が、また、基材 B 側においては、樹脂層 3 を構成する非変色図柄 31 の「たぬき」と、可逆熱変色層 41 の青色の円形ベタ柄がそれぞれ視認され、湯等で 38℃ 以上に加温すると前記青色の円形ベタ柄が消色し無色となり、基材 A 側では樹脂層 3 の「あひる」の文字 32 が、基材 B 側では樹脂層 3 の「たぬき」の文字 32 がそれぞれ視認された。更に室温下での放置や、冷却により 35℃ 以下になると前記可逆熱変色層 41 が再び着色し、青色の円形ベタ柄が視認され、前記文字 32 が隠蔽された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆熱変色性玩具 1 は、発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を転写加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持していた。

#### 【0037】

実施例 3 (図 3 参照)

縦 300 mm、横 400 mm、厚さ 5 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 の表裏両面に、透明ウレタン樹脂を含む樹脂層 3 を全面にコーティングした後、前記発泡基材 2 の表面の樹脂層 3 上に実施例 1 で作製した可逆熱変色性インキに非変色性赤色顔料を加えたインキ (黒色 ↔ 赤色) を用いて「蛸」の図柄をスクリーン印刷し、可逆変色層 4 (可逆熱変色層 41) を設けることで可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0038】

前記可逆熱変色性玩具 1 は、室温下で可逆熱変色層 41 が黒色の「蛸」の図柄で視認され、湯等で 38℃ 以上に加温すると前記黒色の「蛸」の図柄が変色して赤色となった。更に室温下での放置や、冷却により 35℃ 以下になると前記可逆熱変色層 41 が再び変色し、黒色の「蛸」の図柄が視認された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆熱変色性玩具 1 は発泡基材の表裏両面に樹脂層 3 をコーティング加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持していた。

#### 【0039】

実施例 4 (図 2 参照)

縦 160 mm、横 330 mm、厚さ 3 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 の表面に、同一の転写シート上に、非変色性インキにより背景となる緑色層と、「うさぎ」の文字 32 と図柄 31、及び、非変色性インキにより背景となる白色層と、「きつね」の文字 32 と図柄 31 とを併設して設けた後に熱転写を行い、次に、実施例 1 の可逆熱変色性インキを用いて前記「うさぎ」、及び「きつね」の文字 32 上に円形ベタ柄をスクリーン印刷にて積層することで可逆変色層 4 (可逆熱変色層 41) を形成し、更に前記発泡基材 2 の裏面に接着剤 5 を塗工後、前記の併設した図柄 31 である「うさぎ」、「きつね」が表裏となる様に折り曲げて貼り合わせた後、縦 140 mm、横 140 mm に裁断することで可逆変色性玩具 1 を得た。

次に、得られた可逆熱変色性玩具 1 をページ 1 及び 2 に、実施例 2 で得られた可逆熱変色性玩具 1 をページ 3 及び 4 とし、前記 2 枚の可逆熱変色性玩具 1 の左上端部に一箇所の孔部 10 を開け、樹脂製止め具 9 にて固定して絵本形態の可逆熱変色性玩具 11 として実用に供した。

#### 【0040】

前記絵本形態の可逆熱変色性玩具 11 は、ページ 1 及び 2 では、室温下で樹脂層 3 を構

成する非変色図柄 31 の「うさぎ」、及び「きつね」と、可逆熱変色層 41 の青色の円形ベタ柄がそれぞれ視認され、湯等で 38℃ 以上に加温すると青色の円形ベタ柄が消色し無色となり、樹脂層 3 の「うさぎ」、及び「きつね」の文字 32 がそれぞれ視認された。更に室温下での放置や、冷却により 35℃ 以下になると前記可逆熱変色層 41 が再び着色し、円形ベタ柄が視認され、前記文字 32 が隠蔽された。また、ページ 3 及び 4 では実施例 2 と同様の色変化を示した。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

前記絵本形態の可逆熱変色性玩具 11 は、発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を印刷及び転写加工により設けることで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持したと共に、綴じ具 9 により複数の可逆熱変色性玩具 1 を保持できる、興趣の高いものとなった。

#### 【0041】

実施例 5 (図 2 参照)

縦 160 mm、横 330 mm、厚さ 3 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 表面に、非変色性インキにより背景となる白色層と、「象」の文字 32 と図柄 31、及び、非変色性インキにより背景となる緑色層と、「キリン」の文字 32 と図柄 31 とが併設される転写シートを熱転写した後、ウレタン樹脂中に 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 3 部、4, 4'- (2-メチルプロピリデン) ビスフェノール 6 部、セチルアルコール及びラウリン酸ステアリル各 25 部の相溶体からなる可逆熱変色組成物をエポキシ樹脂/アミン硬化剤の界面重合法によるカプセル化により内包することで得られた平均粒子径 10  $\mu$ m のマイクロカプセル顔料を分散させた可逆熱変色性インキを用いて前記「象」、及び「キリン」の文字 32 上に円形ベタ柄をスクリーン印刷にて積層することで可逆変色層 4 (可逆熱変色層 41) を形成し、更に前記発泡基材 2 の裏面に接着剤 5 を塗工後、前記の併設した図柄 31 である「象」、「キリン」が表裏となる様に折り曲げて貼り合わせた後、縦 140 mm、横 140 mm に裁断することで可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0042】

前記可逆熱変色性玩具 1 は、室温下で表裏両面に、白色及び緑色の背景に可逆熱変色層 41 の黒色の円形ベタ柄がそれぞれ視認され、湯等で 38℃ 以上に加温すると黒色の円形ベタ柄が消色し無色となり、樹脂層 3 の「象」、及び「キリン」の像が視認された。更に室温下での放置や、冷却により 35℃ 以下になると前記可逆熱変色層 41 が再び着色し、黒色の円形ベタ柄が視認され、前記像が隠蔽された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆熱変色性玩具 1 は発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を転写加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持するものであった。

#### 【0043】

実施例 6 (図 4 参照)

実施例 5 の構成に加え、樹脂層 3 と可逆変色層 4 (可逆熱変色層 41) の間に透明ウレタン樹脂からなるアンダーコート層 6 を、更に可逆熱変色層 41 の上層に透明ウレタン樹脂、紫外線吸収剤を含むトップコート層 7 をスクリーン印刷にて設けることで可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0044】

前記可逆熱変色性玩具 1 は実施例 5 と同様の色変化を示し、発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を転写加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持すると共に、可逆熱変色層 41 の下層にアンダーコート層 6 を設けることにより、可逆熱変色層 41 と樹脂層 3 間の密着性が向上した。

更に、可逆熱変色層 4 の上層にトップコート層 7 を設けることで、耐擦過性及び耐光性が向上した。

#### 【0045】

実施例 7 (図 4 参照)

実施例 5 の構成に加え、樹脂層 3 と可逆変色層 4 (可逆熱変色層 4 1) の間に透明ウレタン樹脂からなるアンダーコート層 6 を、更に可逆熱変色層 4 1 の上層に透明ウレタン樹脂、紫外線吸収剤、及び金色金属光沢顔料 (商品名: ルミナゴールド、エンゲルハードアジア パシフィック インク製) からなる金属光沢トップコート層 7 をスクリーン印刷にて設けることで可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0046】

前記可逆熱変色性玩具 1 は、室温下で表裏両面に、白色及び緑色の背景に金色の円形ベタ柄がそれぞれ視認され、湯等で 38℃ 以上に加温すると黒色の可逆熱変色層 4 1 である円形ベタ柄が消色し無色となり、樹脂層 3 の「象」、及び「キリン」の像が視認された。更に室温下での放置や、冷却により 35℃ 以下になると再び前記可逆熱変色層 4 1 が着色し、金色の円形ベタ柄が視認され、前記樹脂層 3 の像が隠蔽された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆熱変色性玩具 1 は発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を転写加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、基材独特の風合いを維持していたと共に、可逆熱変色層 4 1 の下層にアンダーコート層を設けたことにより、可逆熱変色層 4 1 と樹脂層 3 間の密着性が向上した。

更に、可逆熱変色層 4 1 の上層に金属光沢トップコート層 7 を設けたことにより、擦過性、耐光性が向上すると共に、樹脂層 3 に対する隠蔽性が向上した。

#### 【0047】

実施例 8 (図 5 参照)

両面をアクリル樹脂でコーティングしてなる、縦 200 mm、横 250 mm、厚み 10 mm のポリウレタン樹脂製板状発泡基材 2 の表面に、非変色性インキにより「恐竜」の文字 3 2 をスクリーン印刷した。更に、前記発泡基材 2 の裏面に非変色性インキにより恐竜の図柄 3 1 をスクリーン印刷した後、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂中に 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 3 部、4, 4'- (2-メチルプロピリデン) ビスフェノール 6 部、セチルアルコール及びカプリン酸ステアリル各 2.5 部の相溶体からなる可逆熱変色組成物をエポキシ樹脂/アミン硬化剤の界面重合法によるカプセル化により内包することで得られた平均粒子径 10  $\mu$ m のマイクロカプセル顔料を分散させた可逆熱変色性インキを用いて前記図柄 3 1 上に卵の図柄をスクリーン印刷にて可逆変色層 4 (可逆熱変色層 4 1) を積層し、前記可逆熱変色層 4 1 上に、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂中に、青色金属光沢顔料 (商品名: ルミナレッドブルー、エンゲルハードアジア パシフィック インク製) 10 部を含む光輝層 8 をスクリーン印刷にて設けた。更に、裏面に設けられた積層体上に透明塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂からなるトップコート層 7 を設けることで可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0048】

前記可逆熱変色性玩具 1 は、室温下でメタリックブルー色の卵柄が裏面で視認され、体温等で 30℃ 以上に加温すると黒色の可逆熱変色像である卵の図柄が消色して無色となり、恐竜の非変色像が視認された。更に室温下での放置や、冷却により 28℃ 以下になると再び可逆熱変色像が着色し、メタリックブルー色の卵の図柄が視認され、前記非変色像が隠蔽された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆熱変色性玩具 1 は発泡基材 2 の表裏両面に樹脂コーティングを施したことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持すると共に、光輝層 8 を設けることで光輝性を付与でき、隠蔽性も向上した。

#### 【0049】

実施例 9 (図 6 参照)

縦 300 mm、横 450 mm、厚み 15 mm のポリエチレン樹脂製板状発泡基材 2 の表面に透明ウレタン樹脂をそれぞれコーティングして樹脂層 3 を設けた後、前記発泡基材 2 表面の透明ウレタン樹脂層 3 上に非変色性の青色、桃色、黄色、黒色インキをそれぞれ用いて「風景画」(図柄 3 1) を設けた。次に、前記発泡基材 2 の裏面に透明ウレタン樹脂を含む非変色性白色インキを印刷し、更に、透明ウレタン樹脂中に 2-アニリノ-3-メ

チルー 6-ジブチルアミノフルオラン 3 部、4, 4'- (2-メチルプロピリデン) ビスフェノール 6 部、ステアリン酸ネオペンチル 50 部の相溶体からなる可逆熱変色性組成物をエポキシ樹脂/アミン硬化剤の界面重合法によるカプセル化により内包することで得られた平均粒子径  $10\ \mu\text{m}$  のマイクロカプセル顔料を分散させた可逆熱変色性インキを用いて、1 から 30 の数字をスクリーン印刷にて積層した後、更に前記可逆熱変色性数字 (可逆熱変色層 41) の上層に透明ウレタン樹脂からなるトップコート層 7 を設け、一片に前記数字の何れかが入る様に適宜形状に打ち抜き加工を行って 30 片のパズルピース形態の可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0050】

前記可逆熱変色性玩具 1 の表面は、非変色性図柄 31 である「風景画」が視認された。また、前記可逆熱変色性玩具 1 の裏面は、室温下で黒色の数字が視認され、パズルを組み立てる際の参考用として機能した。前記パズルピースの裏面は  $32^\circ\text{C}$  以上に加温すると数字が消色し無色となり、室温に戻しても前記状態を維持していた。更に、前記パズルピースを  $15^\circ\text{C}$  以下に冷却すると、再度黒色の数字が現出し、室温状態においても着色状態を維持し、任意にパズルの難易度を調整することができた。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆熱変色性玩具 1 は発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 をコーティング加工により施したことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持するものであった。

#### 【0051】

実施例 10 (図 13 参照)

実施例 4 で得られた絵本形態の可逆熱変色性玩具 1 をページ 1 から 4 とし、更に実施例 1 で得られた可逆熱変色性玩具 1 をページ 5 及び 6、実施例 5 で得られた可逆熱変色性玩具 1 をページ 7 及び 8 として、前記 4 枚の可逆熱変色性玩具 1 の左辺上端に一箇所の孔部 10 を開け、ポリプロピレン樹脂製止め具 9 にて綴じることによって絵本形態の可逆熱変色性玩具 11 として実用に供した。

#### 【0052】

前記絵本形態の可逆熱変色性玩具 11 は、ページ 1 から 4 では、実施例 4 と同様の色変化を示し、ページ 5 及び 6 では実施例 1、また、ページ 7 及び 8 では実施例 5 と同様の色変化を示した。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

前記絵本形態の可逆熱変色性玩具 11 は、発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を転写及びスクリーン印刷加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、基材独特の風合いを維持するものであった。また、綴じ具 9 により複数の可逆熱変色性玩具 1 を保持でき、興趣の高いものとなると共に、閉じた状態でもコンパクトに収納でき、商品価値の高いものとなった。

#### 【0053】

実施例 11 (図 7 参照)

ポリエステル樹脂製転写フィルム上に非変色性インキによるグラビア印刷にて「ロボット」の写真分解絵柄、及び、「怪獣」の写真分解絵柄とを併設して設け、それぞれの絵柄上に背景となる非変色性白色インキを積層して転写用絵柄付きフィルムを得た。

次に、縦  $160\text{mm}$ 、横  $330\text{mm}$ 、厚さ  $3\text{mm}$  のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 の表面にホットメルト型接着剤を塗工、乾燥後に、前記転写用絵柄付きフィルムを重ね合わせ加熱ロールにて圧着し、冷却後にポリエステル樹脂フィルムを剥離して転写を行い、次に、実施例 5 の可逆熱変色性インキを用いて前記「ロボット」、及び「怪獣」の絵柄上に、楕円形ベタ柄をスクリーン印刷にて積層することで可逆変色層 4 (可逆熱変色層 41) を形成し、更に前記発泡基材 2 の裏面に接着剤 5 を塗工後、前記の併設した図柄 31 である「ロボット」、「怪獣」が表裏となる様に折り曲げて貼り合わせた後、縦  $140\text{mm}$ 、横  $140\text{mm}$  に裁断することで可逆熱変色性玩具 1 を得た。

#### 【0054】

前記可逆熱変色性玩具 1 は、室温下で表裏両面に、白色の背景に可逆熱変色層 41 の黒

色の楕円形ベタ柄がそれぞれ視認され、湯等で38℃以上に加温すると黒色の楕円形ベタ柄が消色し無色となり、樹脂層3の「ロボット」、及び「怪獣」の精巧な写真分解像が視認された。更に室温下での放置や、冷却により35℃以下になると前記可逆熱変色層41が再び着色し、黒色の楕円形ベタ柄が視認され、前記像が隠蔽された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆熱変色性玩具1は発泡基材2の表裏両面に樹脂層3を転写加工により設けたことで、発泡基材2の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持するものであった。

更に、樹脂層を非変色性図柄の転写による印像としたことで、美しく精巧な写真分解図柄が得られ、玩具としての付加価値を高めることができた。

#### 【0055】

実施例12（図14参照）

写真分解絵柄31を「花」と「昆虫」、「珊瑚礁」と「熱帯魚」、「星座」と「月」にした以外は実施例11と同様の構成により3枚の可逆熱変色性玩具1を得た。

得られた3枚の可逆熱変色性玩具1をページ1から6として、実施例11で得られた可逆熱変色性玩具1をページ7から8として、これら4枚の可逆熱変色性玩具1の左辺近傍に等間隔で四箇所の孔部10を開け、金属製止め具9にて綴じることによって絵本形態の可逆熱変色性玩具11として実用に供した。

#### 【0056】

前記絵本形態の可逆熱変色性玩具11は、いずれのページも室温下で表裏両面に、白色の背景に可逆熱変色層41の黒色の楕円形ベタ柄がそれぞれ視認され、湯等で38℃以上に加温すると黒色の楕円形ベタ柄が消色し無色となり、樹脂層3の「花」及び「昆虫」、「珊瑚礁」及び「熱帯魚」、「星座」及び「月」、「ロボット」及び「怪獣」の精巧な写真分解像がそれぞれ視認された。更に室温下での放置や、冷却により35℃以下になると前記可逆熱変色層41が再び着色し、黒色の楕円形ベタ柄が視認され、前記像が隠蔽された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。

前記絵本形態の可逆熱変色性玩具11は、発泡基材2の表裏両面に樹脂層3を転写加工により設けたことで、発泡基材2の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、基材独特の風合いを維持するものであった。また、綴じ具9により複数の可逆熱変色性玩具1を保持でき、興趣の高いものとなると共に、閉じた状態でもコンパクトに収納でき、更に、樹脂層3上に形成される非変色性図柄31を転写により形成したので、精巧な写真分解図柄により商品価値の高いものとなった。

#### 【0057】

実施例13（図8参照）

縦140mm、横140mm、厚さ6mmのエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材2の両面に、透明樹脂を含有する非変色性白色インキにより全面にベタ柄のスクリーン印刷を施した後、前記白色インキ上に非変色性インキによる「ねずみ」、及び「しまうま」の図柄31をスクリーン印刷により設け、樹脂層3を形成した。

更に、有機フォトクロミック化合物（商品名：イエロー#4、記録素材総合研究所製）2部、光安定剤8部、アクリルポリオール樹脂キシレン溶液（固形分50%、光透過率95%）50部、キシレン50部、硬化剤10部を混合し、均一に攪拌して得られる可逆光変色性インキを用いて、前記図柄31の側に、「ねずみ」及び「しまうま」の文字（可逆光変色層42）をスクリーン印刷にて設けることで可逆光変色性玩具1を得た。

#### 【0058】

前記可逆光変色性玩具1は、光未照射時には樹脂層3を構成する非変色図柄31の「ねずみ」及び「しまうま」が視認され、太陽光等による光照射時には図柄31の側に、「ねずみ」及び「しまうま」の黄色文字が視認された。この様相変化は光の照射、未照射により繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆光変色性玩具1は発泡基材2の表裏両面に樹脂層3を直接印刷加工により設けたことで、発泡基材2の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合い

を維持していた。

#### 【0059】

##### 実施例 14 (図 9 参照)

縦 140 mm、横 140 mm、厚さ 3 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 表面に、背景となる白色層と、「あひる」の図柄 31 とを非変色性インキにより設けた転写シートを熱転写して樹脂層 3 を設けた後、有機フォトクロミック化合物〔商品名：フォトローム 14、(有) 日本ケミックス製〕2 部、光安定剤 8 部、アクリルポリオール樹脂キシレン溶液(固形分 50 %、光透過率 95 %) 50 部、キシレン 50 部、硬化剤 10 部を混合し、均一に攪拌して得られる可逆光変色性インキを用いて、前記「あひる」の図柄 31 の側に「あひる」の文字をスクリーン印刷し、可逆光変色層 42 を設けることで可逆光変色性発泡基材 A を得た。

次に、同様に縦 140 mm、横 140 mm、厚さ 3 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 表面に、背景となる緑色層と、「たぬき」の図柄 31 とを非変色性インキにより設けた転写シートを熱転写して樹脂層 3 を設けた後、前記可逆光変色性インキを用いて、前記「たぬき」の図柄 31 の側に「たぬき」の文字をスクリーン印刷し、可逆光変色層 42 を設けることで可逆光変色性発泡基材 B を得た。

更に前記可逆光変色性発泡基材 A の裏面に接着剤 5 を塗工した後、前記可逆光変色性発泡基材 B の裏面に貼り合わせることで可逆光変色性玩具 1 を得た。

#### 【0060】

前記可逆光変色性玩具 1 は、光未照射時には、基材 A 側において、樹脂層 3 を構成する非変色図柄 31 の「あひる」が、また、基材 B 側において、樹脂層 3 を構成する非変色図柄 31 の「たぬき」がそれぞれ視認され、太陽光等の光照射時には、可逆光変色層 42 が着色して、基材 A 側では「あひる」の青色文字が、基材 B 側では「たぬき」の青色文字がそれぞれ視認された。更に光の照射を止めると、前記青色文字(可逆光変色層 42)が再び消色した。この様相変化は光の照射、未照射により繰り返し行なう事ができた。

また、前記可逆光変色性玩具 1 は、発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を転写加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持していた。

#### 【0061】

##### 実施例 15 (図 10 参照)

縦 140 mm、横 140 mm、厚さ 6 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 の両面に、透明樹脂を含有する非変色性白色インキにより全面にベタ柄のスクリーン印刷を施した後、前記白色インキ上に非変色性インキによる「ねずみ」、及び「しまうま」の文字 32 と図柄 31 をそれぞれスクリーン印刷により設け、樹脂層 3 を形成した。

次いで、前記樹脂層 3 上に、湿式法微粉末シリカ〔商品名：ニップシール E-220、日本シリカ工業(株)製〕15 部、黄色顔料〔商品名：NL Yellow HL-N、大日精化工業(株)製〕0.5 部、ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドラン AP-10、大日本インキ化学工業(株)製、固形分 30 重量%〕45 部、水 40 部、シリコン系消泡剤 0.5 部、水系インキ用増粘剤 3 部、エチレングリコール 1 部、及びブロックイソシアネート系架橋剤 3 部を均一に混合攪拌してなる黄色の可逆水変色性インキを用いて、前記「ねずみ」及び「しまうま」の文字 32 上に円形ベタ柄の可逆水変色層 43 をスクリーン印刷にて設けることで可逆水変色性玩具 1 を得た。

#### 【0062】

前記可逆水変色性玩具 1 は、乾燥状態において、樹脂層 3 を構成する非変色図柄 31 の「ねずみ」及び「しまうま」と、可逆水変色層 43 の黄色の円形ベタ柄がそれぞれ視認され、水等の液体の付着により、前記黄色の円形ベタ柄が消色し無色となり、樹脂層 3 の「ねずみ」及び「しまうま」の文字 32 が視認された。更に、液体の蒸発により前記可逆水変色層 43 が再び着色し、円形ベタ柄が視認され、前記文字 32 が隠蔽された。この様相変化は繰り返し行なう事ができた。



また、前記可逆水変色性玩具 1 は発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を直接印刷加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持していた。

#### 【0063】

実施例 16 (図 11 参照)

縦 140 mm、横 140 mm、厚さ 6 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 の裏面に透明樹脂を全面にコーティングし、更に表面に前記透明樹脂を含有する非変色性白色インキにより全面にベタ柄のスクリーン印刷を施し樹脂層 3 を形成した。

次に、前記白色インキ上に非変色性インキによる「ねずみ」の図柄 31 と、「くらい」、「あたたかい」の文字 32 とをそれぞれスクリーン印刷により設け、更に、実施例 5 の可逆熱変色性インキを用いて前記「あたたかい」の文字上に、「さむい」の楕円形抜き文字ベタ柄 (可逆熱変色層 41) と、実施例 14 の可逆光変色性インキを用いて前記「くらい」の文字上に、「あかるい」の楕円形抜き文字ベタ柄 (可逆光変色層 42) とをそれぞれスクリーン印刷にて設けることで可逆変色性玩具 1 を得た。

#### 【0064】

前記可逆変色性玩具 1 は、室温下の光未照射時には非変色性図柄 31 の「ねずみ」と「くらい」の文字 32、及び黒色の抜き文字「さむい」が視認され、湯等で 38℃ 以上に加温すると可逆熱変色層 41 の黒色の抜き文字「さむい」が消色し無色となり、「あたたかい」の文字が視認された。

また、太陽光等による光照射時には可逆光変色性インキが発色し、「くらい」の文字 32 が隠蔽され青色の抜き文字「あかるい」が視認された。

更に、前記可逆変色性玩具 1 を室温暗所に放置すると再び抜き文字「さむい」、及び文字「くらい」が視認された。この様相変化は繰り返し行う事ができた。

前記可逆変色性玩具 1 は発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 をコーティング、及びスクリーン印刷加工により設けることで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持していた。

また、可逆熱変色層 41 と可逆光変色層 42 を併設することで、より多彩な変色手段を用いることができ、玩具として商品価値を高めることができた。

#### 【0065】

実施例 17 (図 12 参照)

縦 140 mm、横 140 mm、厚さ 6 mm のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂製板状発泡基材 2 の裏面に透明樹脂を全面にコーティングし、更に表面に前記透明樹脂を含有する非変色性白色及びピンク色インキにより、ベタ柄のスクリーン印刷を施し樹脂層 3 を形成した。

次に、実施例 15 の可逆水変色性インキを用いて、前記ピンク色インキ上を覆うようにスクリーン印刷にてベタ柄 (可逆水変色層 43) を設け、更に、前記白色インキ上に非変色性インキによる「うさぎ」の図柄 31 と、その上部に「もじをかいてみよう」、左部に「ひらがな」、右部に「カタカナ」、下部に「ABC」の文字 32 を、実施例 8 の可逆熱変色性インキを用いて前記「ひらがな」、「カタカナ」、「ABC」の文字上に、「？」の楕円形抜き文字ベタ柄 (可逆熱変色層 41) とをそれぞれスクリーン印刷にて設けることで可逆変色性玩具 1 を得た。

#### 【0066】

前記可逆変色性玩具 1 は、室温下では非変色性図柄 31 の「うさぎ」と「もじをかいてみよう」の文字 32、及び黒色の楕円形抜き文字「？」3 個と白色ベタ柄が視認され、可逆熱変色図柄である黒色の抜き文字「？」を手等で 30℃ 以上に加温すると消色し無色となり、各文字が視認された。

また、可逆水変色図柄 43 である前記白色ベタ柄上に水等の液体が付着すると、その部分がピンク色に変化した。

前記可逆変色性玩具 1 を室温下に放置し液体が蒸発、28℃ 以下となると再び白色ベタ柄と黒色の楕円形抜き文字「？」3 個が視認された。この様相変化は繰り返し行う事がで



きた。

前記可逆変色性玩具 1 は発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 をコーティング、及びスクリーン印刷加工により設けたことで、発泡基材 2 の反りや歪みが無く、柔軟性に富み、発泡基材独特の風合いを維持していた。

更に、前記可逆変色性玩具 1 では、可逆熱変色図柄である黒色の抜き文字「？」の 1 個を加温消色させ「ひらがな」、「カタカナ」、「ABC」のテーマを選択、それに合わせて併設した可逆水変色図柄である白色ベタ柄上に筆等に水を付け筆記させることで、知育玩具として供することができ、商品価値を高めることができた。

#### 【0067】

##### 比較例 1

樹脂層 3 を発泡基材 2 の片側一面にのみ設けた他は、実施例 1 と同様の構成にて可逆熱変色性玩具 1 を作製した。

前記可逆熱変色性玩具 1 は実施例 1 と同様の色変化を示すものの、樹脂層 3 を発泡基材 2 の片側のみに設けたため、発泡基材 2 の反りが発生し、美観を損ね著しく商品価値を低下させるものとなった。

#### 【0068】

##### 比較例 2

樹脂層 3 を発泡基材 2 の片側一面（ページ 1 及び 3）にのみ設けた他は、実施例 4 と同様の構成にて絵本形態の可逆熱変色性玩具 1 を作製した。

前記絵本形態の可逆熱変色性玩具 1 は実施例 4 と同様の色変化を示すものの、樹脂層 3 を発泡基材 2 の片側のみに設けたため、発泡基材 2 の反りが発生し、絵本を閉じた状態での収納性が悪くなると共に、美観を損ね、著しく商品価値を低下させるものとなった。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0069】

- 【図 1】 本発明の可逆変色性玩具の一実施例における断面図である。
- 【図 2】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 3】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 4】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 5】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 6】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 7】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 8】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 9】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 10】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 11】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 12】 本発明の可逆変色性玩具の他の実施例における断面図である。
- 【図 13】 本発明の可逆変色性玩具の冊子形態における斜視図である。
- 【図 14】 本発明の可逆変色性玩具の冊子形態における別の図である。

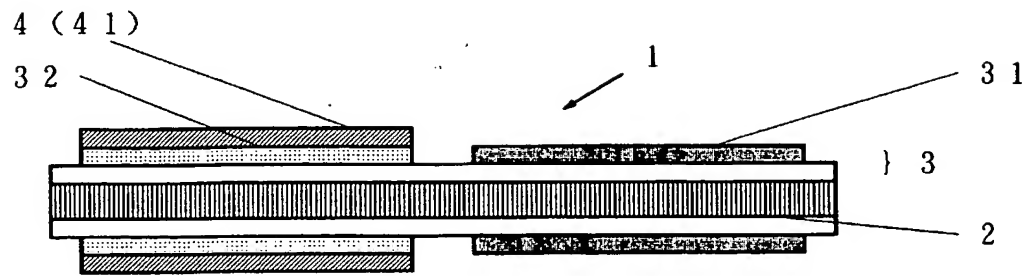
#### 【符号の説明】

#### 【0070】

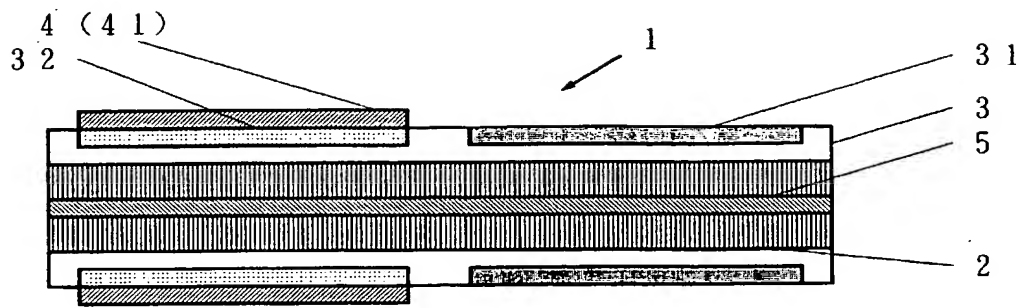
- 1 可逆変色性玩具
- 2 発泡基材
- 3 樹脂層
- 3 1 図柄
- 3 2 文字
- 4 可逆変色層
- 4 1 可逆熱変色層
- 4 2 可逆光変色層
- 4 3 可逆水変色層
- 5 接着層（接着剤）

- 6 アンダーコート層
- 7 トップコート層
- 8 光輝層
- 9 止め具
- 1 0 孔部
- 1 1 絵本形態の可逆変色性玩具

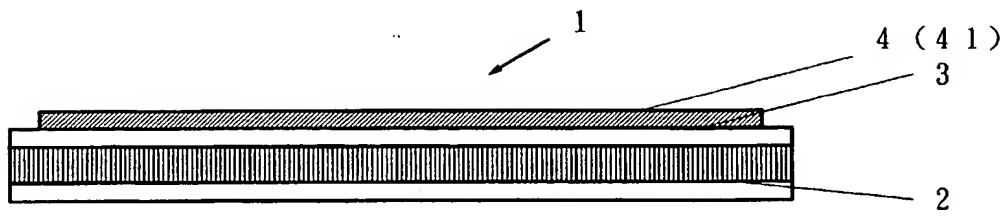
【書類名】 図面  
【図 1】



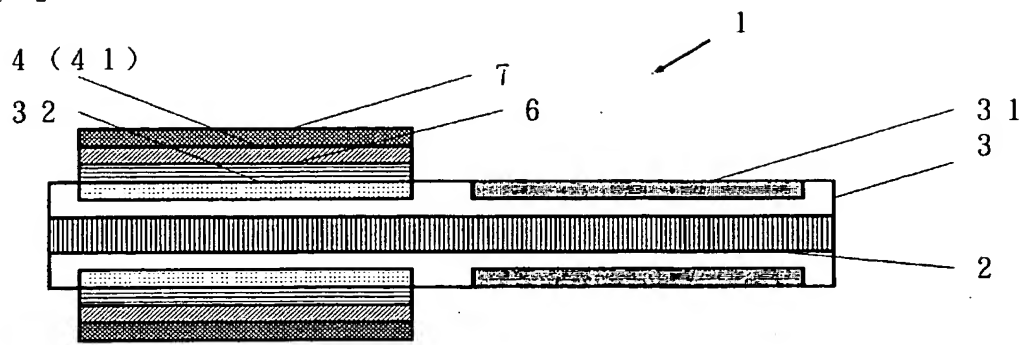
【図 2】



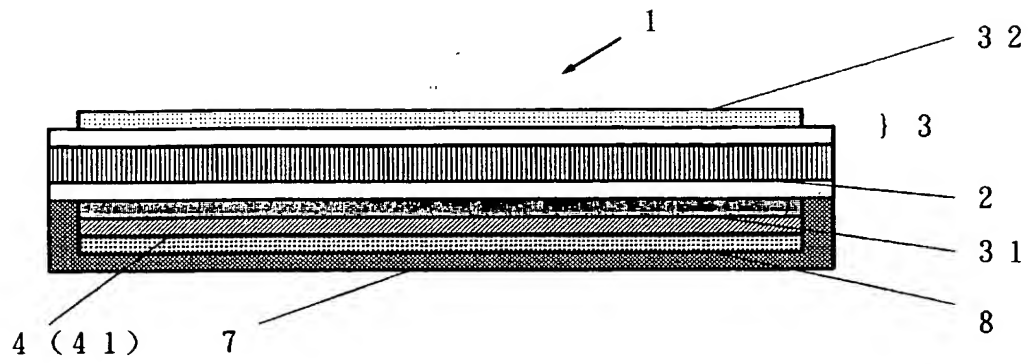
【図 3】



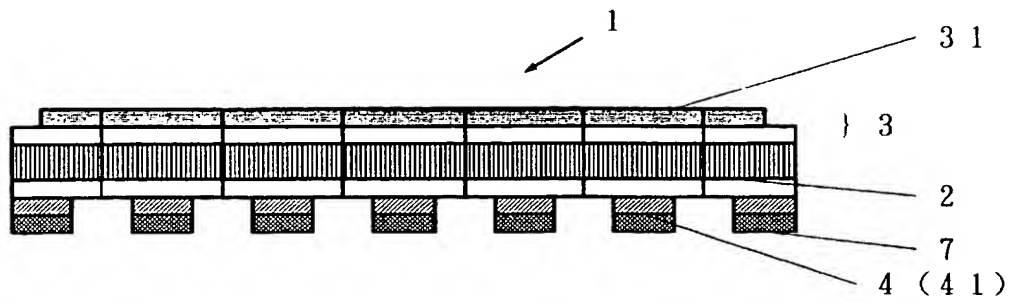
【図 4】



【図 5】

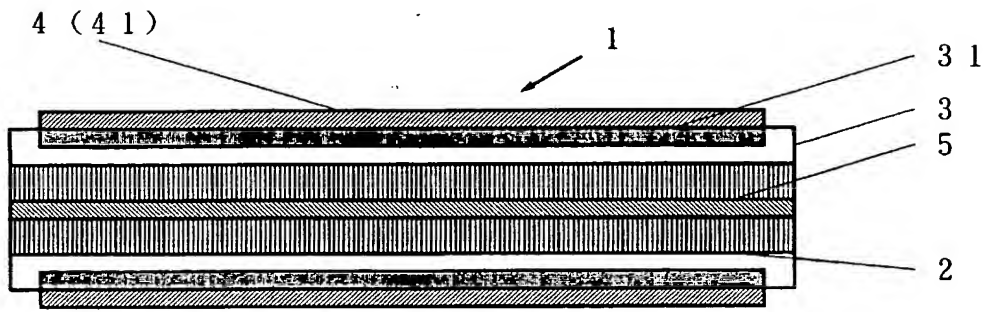


【図 6】

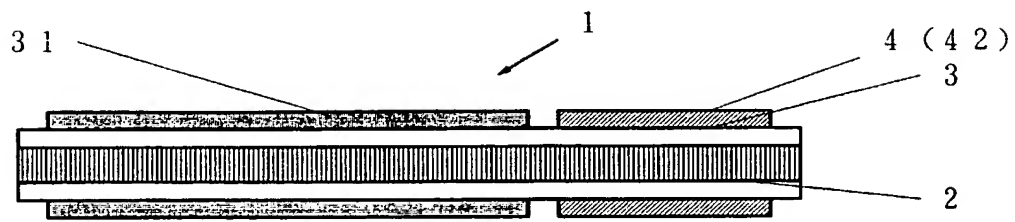




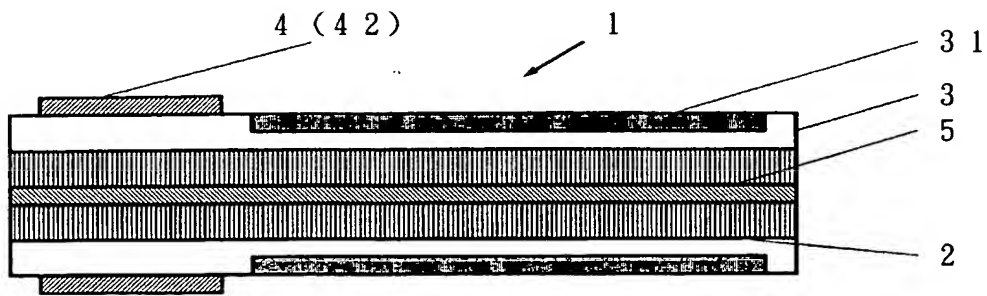
【図 7】



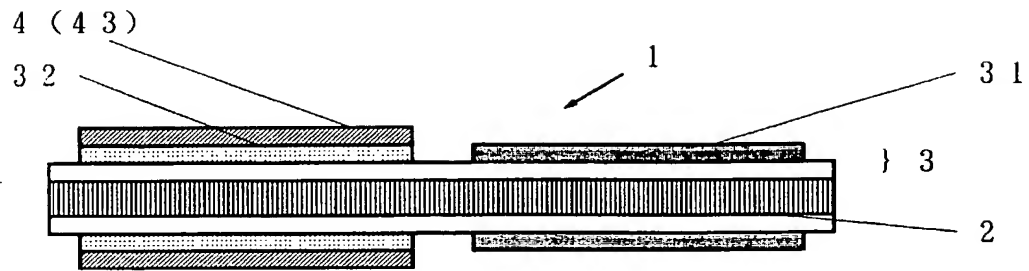
【図 8】



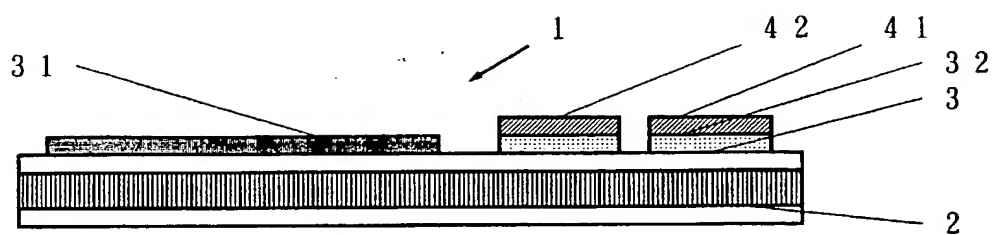
【図 9】



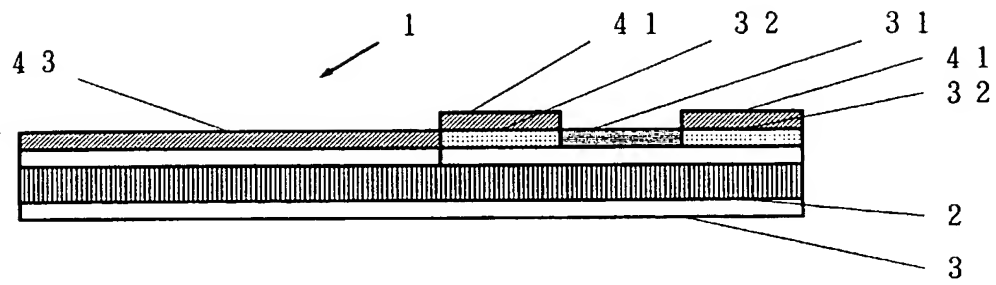
【図 10】



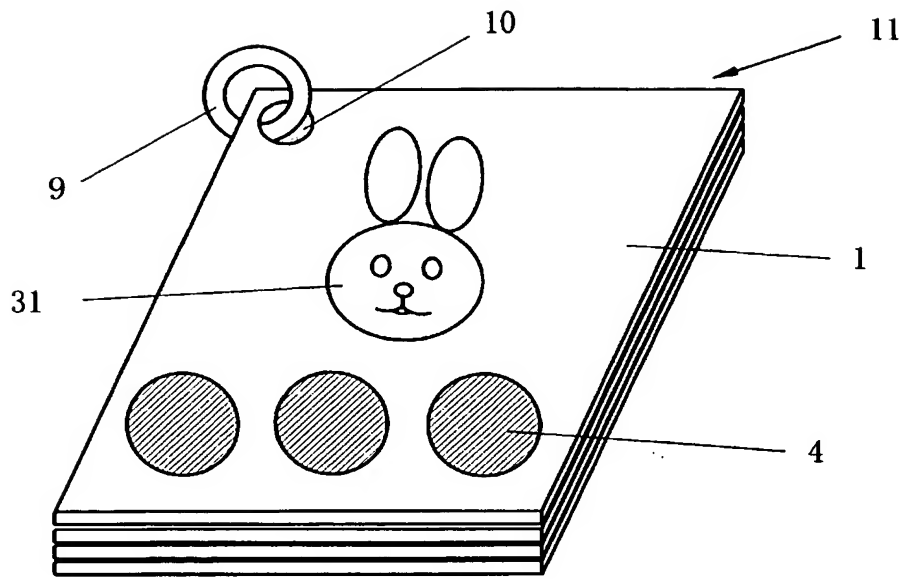
【図 11】



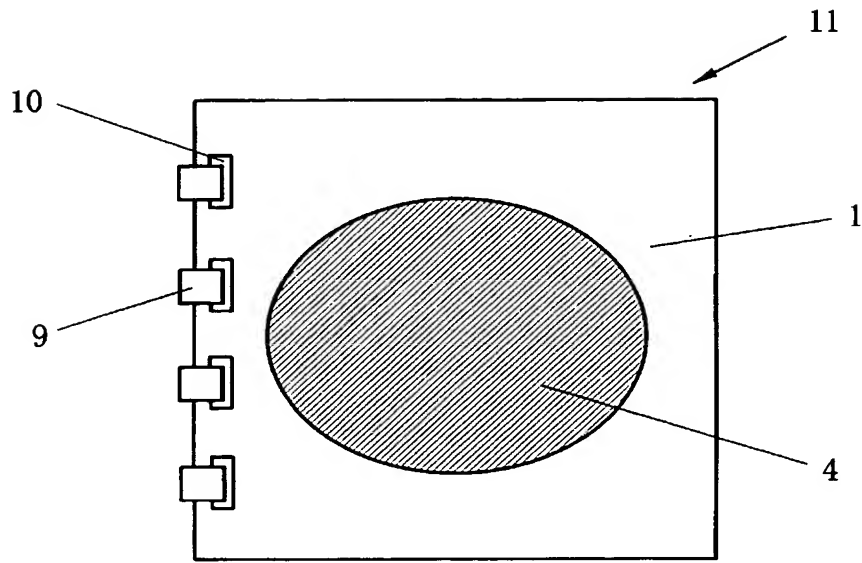
【図 12】



【図 13】



【図 14】





【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 玩具として必要な柔軟性を有すると共に、長期間の使用による破損や変形の心配が少なく、可逆的な変色効果により幼児等が楽しく安全に遊ぶことができる可逆変色性玩具を提供する。

【構成】 板状樹脂発泡基材 2 の表裏両面に樹脂層 3 を設けると共に、少なくとも片面の樹脂層 3 上の一部又は全面に可逆変色層 4 を設ける。前記可逆変色層 4 が、可逆熱変色層、可逆光変色層、可逆水変色層のいずれか或いはそれらの任意の組合せからなる。前記可逆変色性玩具 1 に一箇所又は複数箇所の孔部を設け、該孔部に留め具を貫通させて前記可逆変色性玩具 1 の複数枚を保持される。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 4 - 0 2 1 4 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 1 8 9 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市昭和区緑町 3 - 1 7

氏 名

パイロットインキ株式会社